

Aus der prothetischen Abteilung der Klinik und Poliklinik
für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
Direktor: Prof. Dr. F. Jung

Experimentelle Untersuchungen über
die Haftfestigkeit und Farbbeständigkeit
von Befestigungszementen
auf Kunststoffbasis

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
Mainz

vorgelegt von
DIETER WEINER
aus Bad Kreuznach

Mainz 1965

Aus der prothetischen Abteilung der Klinik und Poliklinik
für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
Direktor: Prof. Dr. F. Jung

Experimentelle Untersuchungen über
die Haftfestigkeit und Farbbeständigkeit
von Befestigungszementen
auf Kunststoffbasis

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
Mainz

vorgelegt von
DIETER WEINER
aus Bad Kreuznach

Mainz 1965

Dekan: Professor Dr. G. Korting

Referent: Professor Dr. F. Jung



Meinen lieben Eltern zum Dank

INHALTSVERZEICHNIS

- I. Einführung in die Aufgabe der Arbeit
- II. Theoretischer Teil
Erläuterungen zur Chemie der Kunststoffzemente
- III. Praktischer Teil
Die Haftintensität und ihre Messung
 - a) Allgemeines
 - b) Angewandte Prüfmethode
 - c) Statistische Auswertung
Die Farbbeständigkeit und ihre Messung
 - a) Allgemeines
 - b) Angewandte Prüfmethode
 - c) Prüfungsergebnisse
- IV. Diskussion
Besprechung und vergleichende Wertung der Ergebnisse
- V. Zusammenfassung
- VI. Literaturverzeichnis

I. Einführung in die Aufgabe der Arbeit:

Noch immer ist man in der Zahnheilkunde auf der Suche nach einem geeigneten Material zum Befestigen von Zähnen, Facetten und Kronen aus Porzellan oder Kunststoff in Metallbrücken und Metallprothesen. Obwohl sich Wissenschaft und Praxis ständig darum bemühen, ist bis heute noch nicht das ideale Befestigungsmaterial gefunden worden, welches hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und der Farbbeständigkeit im Mund alle Forderungen erfüllt. Früher, als man noch keine oder nur unzulängliche Befestigungsmittel besaß, verband man Porzellan und Metall miteinander, indem fabrikfertige Porzellanfacetten in Metallfassungen verschachtelt und zusätzlich mit Hilfe eingebrannter mechanischer Verankerungen (z. B. Langstifte) vernietet wurden. Ein anderer Weg bestand darin, Porzellan nach individueller Formgebung einem Metallgerüst aufzubrennen. Um eine haltbare Verbindung zwischen Kunststoff und Metall zu schaffen, fertigte man kästchenförmige Metallfassungen mit Retentionen an. Nach einer neuartigen unmittelbaren Verbindung von Porzellan und Metall (S t o s c h e k 18) wird Metall auf Porzellan aufgeschrumpft. Dabei wird die Porzellanfacette oder -krone mit dem Wachstmodell in eine Muffel eingebettet. Nach dem Ausbrennen schießt dann das erhitzte Metall in den freien Raum und schrumpft, während es erkaltet, auf das Porzellan auf. Dazu müssen aber Facette oder Krone so präpariert sein, daß das schrumpfende Metall diese um fassen kann. Diese Methoden werden auch heute noch in weiterentwickelter und verfeinerter Form angewendet.

Aber sie erfordern doch einen großen Zeitaufwand und sind häufig in aesthetischer Hinsicht wenig vorteilhaft. Weiterhin sind in jüngster Zeit eine Reihe sog. Deckstoffe auf den Markt gekommen. Diese sollen durch eine Maskierung des Metalls das Durchschimmern desselben verhindern und gleichzeitig eine festere Verbindung zwischen Metall und Kunststoff herstellen. S c h w i c k e r a t h (16) hat durch seine Untersuchungen feststellen können, daß nur eine geringe Zahl dieser Deckstoffe geeignet ist, die Haftung Kunststoff-Metall vor allem bei Autopolymerisation zu verbessern. Klebemittel dagegen hat man bisher nicht verwendet, wenn man von der "Klebefähigkeit" zahnärztlicher Zemente absieht.

In neuester Zeit erscheinen nun in der zahnärztlichen Prothetik moderne Kunststoffkleber, welche in der Industrie bereits angewandt werden. Dort haben sie schon viele Arbeitsgänge, wie Löten, Schweißen, Nieten, Verschrauben usw., verdrängt. Denn dieses spezielle Klebverfahren zeichnet sich durch Einsparung von Materialkosten, Zeitaufwand und Einfachheit der praktischen Durchführung aus.

Aufgabe dieser Arbeit ist es nun, die mechanische Widerstandsfähigkeit und die Farbbeständigkeit von einigen bereits auf dem Markt befindlichen Kunststoffklebern zu untersuchen, die als "Epoxydharz" oder "Resin Zement" bezeichnet werden.

Folgende Präparate sollen geprüft werden:

	Präparat	Hersteller
A	Grip-Zement	L.D. Caulk, Milford USA
B	Biofix-R	De Trey GmbH, Waldshut
C	Palaferm	Kulzer u. Co., Bad Homburg
D	Justi Resin Cement	Ivoclar, Liechtenstein

Von diesen Zementen sind Grip-Zement, Justi Resin Cement und Palaferm füllstoffhaltige Autopolymerisate. Biofix-R dagegen ist ein Epoxydharz.

II. Theoretischer Teil:

Erläuterungen zur Chemie der Kunststoffzemente:

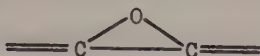
Epoxydverbindungen bilden eine Klasse chemischer Verbindungen, die wegen ihrer Reaktionsfähigkeit seit ihrer Entdeckung großes Interesse erweckt haben. Sie eignen sich für Synthesen, da die reaktionsfähige Epoxydgruppe die Verknüpfung mit zahlreichen Verbindungstypen in einfacher Weise gestattet. Verbindungen, die zwei Epoxydgruppen enthalten oder eine zweite bilden können, sind unter Aufrechterhaltung der einen Epoxydgruppe in der Lage, sich mit anderen Substanzen zu höhermolekularen Epoxydverbindungen zu vereinigen.

Vor etwa zwei Jahrzehnten hat man gefunden, daß höhermolekulare Epoxydverbindungen in Harze von besonders hochwertigen Eigenschaften übergehen können. Diese sog. "Epoxydharze" oder "Äthoxylinharze" spielen eine zunehmend bedeutsame Rolle auf dem Gebiet der Kunstharze.

Dank ihrer ausgezeichneten Haftfähigkeit, Elastizität, Härte, Festigkeit, Geruchlosigkeit, Lichtehtheit, Isolierfähigkeit usw. haben sie sich schon in kurzer Zeit für die verschiedensten Zwecke der Industrie sehr gut eingeführt. Sie werden verwendet als Lacke und Anstrichmittel, Klebemittel, Gieß- und Pressharze, Schichtstoffe und Stabilisierungsmittel. Davon interessieren für diese Arbeit nur die Klebemittel.

Als Epoxydverbindungen werden solche Verbindungen bezeichnet, die eine oder mehrere Gruppen enthalten, bei denen neben einer normalen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung noch eine weitere durch ein Sauerstoffatom in Brück-

kenbindung vorhanden ist, veranschaulicht durch das Formelbild



Da es üblich ist, das Sauerstoffatom über das normale Bindungszeichen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen zu schreiben, sieht man die "darüberbefindliche Lage" als Charakteristikum an und bezeichnet es als "Epi-Sauerstoff". Dementsprechend wird der durch den Sauerstoff und die zwei damit verbundenen Kohlenstoffatome gebildete Komplex als "Epoxydgruppe" bezeichnet.

Zur weiteren Begriffsbestimmung der "Epoxydgruppe" gehört die Einschränkung, daß die durch das Epi-Sauerstoffatom verbundenen Kohlenstoffatome benachbart sein müssen.

Es ist daher die Konfiguration eines Dreiringes, in seltenen Fällen auch die eines Vierringes, welche die für eine Epoxydgruppe charakteristische Reaktionsfähigkeit bedingt. Da ein Dreiring dieser Art sich nun unter starkem Zwang bildet, drängt er mit einer adäquaten Kraft dahin, den Ring wieder zu sprengen durch Eingehen verschiedenartiger Reaktionen. Sauerstoffhaltige Ringe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen sind bekannte Verbindungstypen, bei denen jedoch mit steigender Anzahl von Ring-Kohlenstoffatomen die Reaktionsfähigkeit abnimmt, da, wie bei cyclischen Verbindungen oft festzustellen ist, die Stabilität der Ringe mit dem Ansteigen der Anzahl der Bausteine zunimmt.

Die Labilität des Epoxyddreiringes wirkt sich in der Weise aus, daß sie die Neigung der Epoxydverbindungen zur Polymerisation bedingt, und das Sauerstoffatom das Bestre-

ben zeigt, aus Verbindungen, die ein labiles Wasserstoffatom enthalten, dieses unter Ringsprengung aus seinem Verband herauszureißen und damit eine mit einem Epoxydgruppen-Kohlenstoffatom verknüpfte Hydroxylgruppe zu bilden.

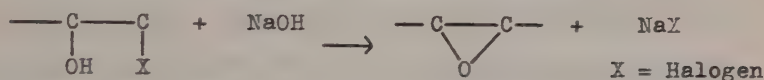
Diese Art der Umsetzung, bei der zwei Verbindungen restlos zu einer neuen aufgehen, wird als Additionsreaktion bezeichnet.

Durch Polymerisation entstandene Kunststoffe haben mit solchen durch Addition entstandenen das gemeinsam, daß beide bei ihrer Bildung mit sich selbst reagieren, ohne Abspaltung einer anderen Verbindung. dazu schreibt (11) P a q u i n: "Die Polymerisation ist aber zum Unterschied von der Additionsreaktion eine Umsetzung, die in der Regel vom Fachmann direkt in der Fabrikationsstätte etwa zur Herstellung von Formstücken ausgeführt wird, während die letztere im allgemeinen bei der Verwendung durch den Verbraucher, z.B. als Klebemittel zur Durchführung kommt". Es ist daher eine besondere Aufgabe des Herstellers, die Kompositionen, die bei den geeigneten Bedingungen unter Abreagieren einer Additionsreaktion in einen Kunststoff übergehen, derart zu gestalten, daß sie bei längerer Lagerung nicht durch vorzeitiges Ausreagieren unbrauchbar werden.

Die Herstellung von Epoxydverbindungen -nicht Epoxydharzen- ist nicht schwierig; zwei technische Verfahren führen zu ihrer Gewinnung:

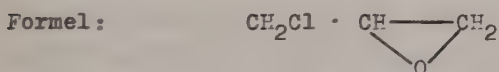
1. Die Oxydation olefinischer Doppelbindungen mittels Luft, reinem Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Perameisen- oder Peressigsäure oder Chromsäure.

2. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Alkali aus Halogenhydrinen, bei denen das Halogenatom und die Hydroxylgruppe sich vorzugsweise an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, nach folgendem Schema:



wobei die Herstellung der Halogenhydrine sich technisch leicht durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Doppelbindungen durchführen läßt.

Für den Aufbau von Epoxydverbindungen im allgemeinen und von Epoxydharzen im besonderen ist vor allem Epichlorhydrin als halogenhaltiges Äthylenoxydderivat zur Bedeutung gelangt.



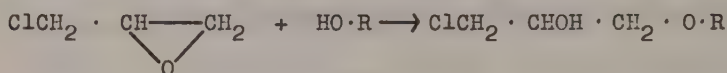
Epichlorhydrin hat zwei funktionelle Gruppen: die Epoxydgruppe und das Chloratom. Beide werden von Alkali beeinflusst, besonders die Epoxydgruppe, welche auch das Epichlorhydrin zur Polymerisation befähigt.

Das zweite wichtigste Ausgangsmaterial bilden die Polyphenole. Besondere Aufmerksamkeit erlangten durch den Schweizer P. Castan die zweiwertigen und zweikernigen Phenole, die Bisphenole.

Sie spielen für die Herstellung von Epoxydharzen eine zweifache Rolle. Erstens wird durch ihre Überführung in die Glycidyläther eine reaktionsfähige Komponente geschaffen, die mittels Härter oder einer Vernetzungskomponente sich als sehr geeignet erwiesen.

Epichlorhydrin reagiert allgemein mit hydroxylgruppen-

haltigen Substanzen unter Öffnung des Epoxydringes und Bildung einer Hydroxylgruppe in 2-Stellung, wobei sich der Rest unter Ätherbildung in 1-Stellung addiert:



Diese Additionsreaktion liegt vor bei der alkalisch katalysierten Umsetzung von Bisphenol mit Epichlorhydrin zu Glycidyläther. Dieses Äthylenoxydderivat ist nicht oder höchstens teilweise polymerisiert. P a q u i n (11) nennt es auch Epoxydharzvorprodukt. Aus diesem entsteht durch Härtung erst das Epoxydharz, wie Abbildung 1 zeigt.

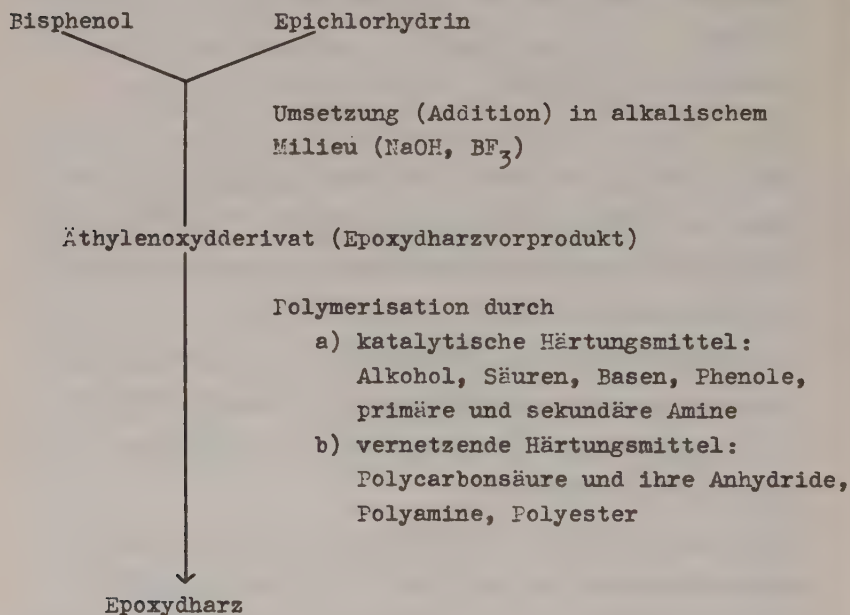


Abb. 1: Herstellung der Epoxydharze

Der Begriff "Härtung" ist bei den ersten technisch härtbaren Harzen, den Phenolharzen, geprägt worden. Später

wurde er auch auf die neuen härtbaren Harztypen übertragen, um den Übergang in den vernetzenden Zustand auszudrücken.

Die Härtung von Epoxydharzvorprodukten kann im wesentlichen nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen:

1. mit Hilfe von Katalysatoren, welche die Epoxydgruppen von Polyepoxydgruppen vernetzend polymerisieren,
2. mit Hilfe von hinzugefügten vernetzend wirkenden Verbindungen.

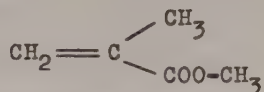
Bei der katalytischen Härtung von Polyepoxydverbindungen muß an einer Stelle der Epoxydring geöffnet und eine OH-Gruppe ausgebildet werden. Die Initiatio zu dieser Reaktion kann durch katalytische Mengen von Wasser, Alkoholen, Säuren, Basen, Phenolen, primären oder sekundären Aminen oder durch Polymerisationskatalysatoren wie BF_3 oder SnCl_4 erfolgen.

Die zweite Methode ist dadurch charakterisiert, daß mehrfunktionelle Verbindungen nach Vermischung mit Epoxydharzvorprodukten mit Epoxydgruppen unter Additionsreaktionen reagieren. Zu diesen vernetzenden Härtungsmitteln zählen in erster Linie die Polycarbonsäuren und ihre Anhydride. Neben dieser wohl ältesten Härtung ist diejenige mittels Polyaminen die bekannteste und verbreiteste, da diese auch eine katalytische Wirkung haben. Kleber, die diese Katalysatoren besitzen, fallen durch den unangenehmen Amingeruch auf.

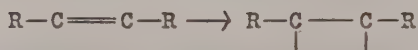
Es ist klar, daß die Eigenschaften der einzelnen Epoxydharze nicht nur von den Ausgangsstoffen abhängig sind, sondern auch von der Art und Menge der zugesetzten Kata-

lysatoren.

Die andere Gruppe der Kunststoffzemente zählt zu den füllstoffhaltigen Autopolymerisaten, die schon lange Zeit in der Zahnheilkunde und in größerem Maße in der Industrie verwendet werden. Es sind Methakrylsäuremethylester von der Formel



Die Ausgangsmaterialien für diese Kunststoffe sind Wasser, Kohle und Kalk, aus denen zunächst Azetylen und nach weiteren chemischen Prozessen Polymerisate entstehen. Diese Polymerisation, ein chemisch katalytischer Prozeß, hat zur Folge, daß der flüssige (monomere) Ester zum festen (polymeren) Körper wird. Dabei wird unter Einfluß eines Katalysators die Doppelbindung aufgeklappt:



Dann geschieht nichts anderes, als daß die Bindungen der einzelnen Moleküle sich zu hochpolymeren Verbindungen miteinander vereinigen.

Die genaue Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Kleber geben die Herstellerfirmen verständlicherweise als ihr Fabrikationsgeheimnis nicht bekannt.

III. Praktischer Teil:

Die Haftintensität und ihre Messung:

Es sollen also, wie schon erwähnt, die Haftintensität und die Farbbeständigkeit der angegebenen Kunststoffkleber untersucht werden. Diese beiden Eigenschaften nehmen bei der Beurteilung eines Klebers die erste Stelle ein. Außerdem soll er feinkörnig und leicht zu verarbeiten sein.

Für die Haftintensität des Klebers an irgendeinem Material ist in erster Linie die Eigenfestigkeit des Zementes maßgebend. Ausschlaggebende Bedeutung hat ferner die Benetzbarkeit des betreffenden Materials und seine Oberflächenbeschaffenheit.

Zu dem Begriff der Haftintensität bzw. Haftfestigkeit selbst möchte ich gleich bemerken, daß ich darunter die Summe aller physikalischen und chemischen Kräfte verstehe, welche bei der Wandhaft des Klebers wirksam werden, d.h. Verzahnung, chemische Verbindung und Adhäsion. Eine einwandfreie experimentelle Trennung dieser Begriffe ist einmal nicht möglich, zum anderen interessiert in der Praxis allein die Frage, wie hoch die Haftfestigkeit eines Klebers ist und nicht, welche Kräfte diese bewirken. Man ist diesbezüglich in der deutschen Literatur sehr verschiedener Auffassung. Während die eine Gruppe der Autoren behauptet, man verstehe unter Haftintensität Verzahnung und Adhäsion, wenn diese auch relativ klein sei, so trennt die andere Gruppe die Begriffe und versteht unter Haftintensität die rein mechanische Verankerung, da nach ihrer Meinung nach dem Erhärten des Zementes keine Adhäsion mehr vorliegt.

Aber es ist nicht nur der Begriff der Haftintensität,

der noch nicht genau definiert wurde, sondern auch ihre experimentelle Prüfung ist noch durch keine Norm festgelegt worden. Es sind zwar in den letzten Jahren Ansätze zur methodischen Erprobung und Normung zahnärztlicher Werkstoffe festzustellen; dennoch ist es auffallend, wie stark noch in der Literatur Ergebnisse von Materialprüfungen voneinander abweichen. Um einwandfreie Ergebnisse erzielen zu können, ist daher eine Festlegung auf eine genau bestimmte, standardisierte Versuchsanordnung notwendig; denn schon geringe Abweichungen in der Methodik können zu ganz anderen Resultaten führen. In Deutschland haben sich vor allem *W e i k a r t* und *D r u m* (20) um allgemein geltende Prüfungsvorschriften bemüht und entsprechende Vorschläge gemacht, wobei auf den Entwurf *W e i k a r t s* zu einem "DIN-Normblatt für zahnärztliche Werkstoffe" hingewiesen sein soll.

Auf der Suche nach einer für meine Untersuchungen geeigneten Zerreißmaschine fand ich in der Literatur ebenfalls eine Vielzahl selbstgebauter Apparaturen und nur selten solche, die fabrikmäßig hergestellt wurden. Während die selbstgebauten Apparate nur in einmaliger Ausführung existieren, und eine Nachahmung häufig nicht empfehlenswert erscheint, gibt es doch eine größere Anzahl der fabrikmäßig angefertigten Maschinen, sodaß sie für jeden zugänglich sind. Außerdem haben sie sich in der Industrie bereits gut bewährt.

Da ich mich bei meinen Untersuchungen bemühe, eine möglichst objektive und reproduzierbare Prüfmethodik zu gebrauchen, verwende ich die Zugprüfmaschine Z 435 der Fir-

ma Zwick & Co., die in der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule in Darmstadt aufgestellt ist und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Sie entspricht den allgemeinen Bedingungen für Zugprüfmaschinen nach DIN 51 220 sowie DIN 51 221 Klasse 1.



Abb. 2: Zugprüfmaschine Z 435

Die Apparatur (Abb. 2) hat eine Höhe von zwei Metern und ist mit einem Betonfundament so verschraubt, daß die Maschinensäulen genau senkrecht stehen. Diese sind auf dem Grundkasten aufmontiert und tragen an ihrem oberen Abschluß das Querhaupt mit der Hebelübersetzung und der Pen-

delüberlagerung. Das Pendel ist auf der Rückseite der Apparatur aufgehängt. An der linken Maschinensäule ist die Kraftanzeige mit dem Schreibgerät angebracht. Die Spannköpfe zur Aufnahme des Prüfkörpers sind oben an der Hebelwaage und unten an der Zugspindel befestigt. Beim Prüfvor-

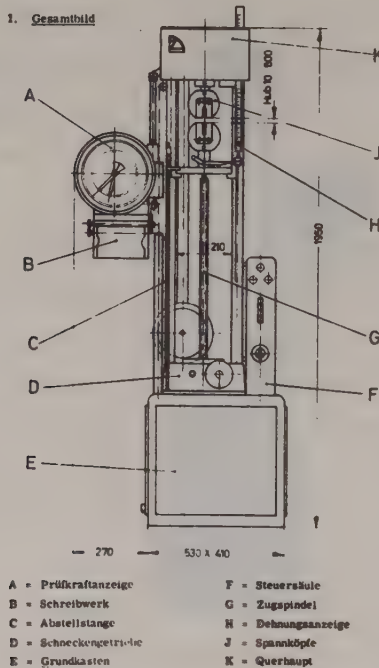


Abb. 3: Zugprüfmaschine Z 435

gang wird die Zugspindel, welche mit einem Gewinde versehen ist, nach unten bewegt und übt somit eine Zugkraft auf den Prüfkörper aus. Die Zugkraft wird über den oberen Spannkopf auf die Hebelwaage und das Pendel übertragen, welches dadurch von seiner senkrechten Nullstellung nach

links ausschwenkt. Die Bewegung des Pendels wird über eine Taststange zur Kraftanzeige übertragen und verursacht dort einen Zeigerausschlag. Der Pendelrückschlag bei Bruch der Probe wird durch eine Altbremse abgebremst. Auf der Vorderseite des Grundkastens befindet sich ein Drehknopf mit einer Wählscheibe, mit welcher man die Prüfungsgeschwindigkeit einstellen kann. Außerdem kann man bei dieser Apparatur noch zwischen drei Kraftmeßbereichen (200, 500, 1000 kp) wählen. Sie werden durch Aufschieben von Gewichtsscheiben auf den Pendelstangenbolzen eingestellt. Den drei Meßbereichen entsprechen auf der Kraftanzeige jeweils drei Skalen. Abbildung 3 zeigt eine Skizze der beschriebenen Apparatur mit den entsprechenden Bezeichnungen.

Nach dieser Übersicht soll im folgenden der Prüfvorgang beschrieben werden: Nach der Wahl des betreffenden Meßbereiches, welcher durch Vorversuche ermittelt wurde, wird zunächst der Nullpunkt der Kraftanzeige mit Hilfe des Tarriergewichtes so eingeregelt, daß sich die Pendelstange in senkrechter Lage befindet. Dann wird der Schleppzeiger, der zum nachträglichen Ablesen der erreichten maximalen Prüfkraft dient, bis zur Anlage am Hauptzeiger gedreht. Darauf wird die Prüfungsgeschwindigkeit an dem oben erwähnten Knopf eingestellt; bei allen Versuchen wurde die kleinste Geschwindigkeit gewählt, nämlich 20 mm/sec. Nun wird der Prüfkörper in die beiden Spannköpfe eingespannt. Dabei muß noch erwähnt werden, daß der obere Einspannkopf gelenkig aufgehängt ist, sodaß es nicht zu einem Verkanten des Prüfkörpers und somit zum frühzeitigen Abreißen kommen kann. Dann wird der Motor eingeschaltet. Bei Erreichung

der Belastungsgrenze tritt Bruch des Prüfkörpers ein; der Schleppzeiger bleibt in der erreichten Stellung stehen, sodaß die maximale Prüfkraft direkt abgelesen werden kann.

Bei der Prüfung der Haftintensität sollen untersucht werden

a) die Zerreißfestigkeit

b) die Scherfestigkeit

des Kunststoffklebers, d.h. die Prüfkörper müssen so hergestellt werden, daß sie bei a) nur auf Zug und bei b) nur auf Scherung beansprucht werden können. Denn Zug und Scherung sind die Kräfte, die am häufigsten zu Defekten an prothetischen Arbeiten führen.

Um die Untersuchungen möglichst praxisnah zu gestalten, werden als Materialien Metall, Kunststoff und Porzellan (Glas) verwendet und in folgenderweise kombiniert:

a) Metall - Kunststoff

b) Kunststoff - Kunststoff

c) Metall - Porzellan (Glas)

Als Metall diente Messing (MS 63), als Kunststoff Plexiglas und als Porzellan Glas, da Porzellan in der geforderten Qualität und Ausführung nicht zu erhalten war. Diese Materialien wurden bei der Prüfung der Zerreißfestigkeit in Form von Rundstäben (Länge: 50 mm, Durchmesser 10 mm) und bei der Prüfung der Scherfestigkeit als rechteckige Stäbchen (Messing: 50 x 10 x 3, Plexiglas: 50 x 10 x 3 bzw. 10 x 10 x 3) verwendet.

Die Stellen der Stäbe, die miteinander verklebt wurden, sind gleichmäßig durch ein Sandstrahlgebläse angestrahlt worden, d.h. im gleichen Abstand von der Düse (1,5 cm), in derselben Zeit (5 sec) und unter demselben Druck (8 Atü). So wiesen sämtliche zu verklebende Oberflächen die-

selbe Rauigkeit auf. Dann wurden diese Flächen mit Petroläther gereinigt, um evtl. vorhandene Staub- und Schmutzreste zu beseitigen; denn diese könnten sonst die Klebkraft erheblich herabsetzen.

Nach diesen allgemeinen Vorbereitungen und vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen, für die größte Präzision und Sorgfalt erforderlich ist, machte ich mich in orientierenden Vorversuchen mit den Eigenschaften der einzelnen Kleber, insbesondere der Anmischtechnik vertraut. Eine einheitliche Standardkonsistenzbestimmung brauchte ich dabei nicht durchzuführen, da die bei diesen Präparaten von den Herstellern vorgeschriebenen genauen Gebrauchsanweisungen das Mischungsverhältnis und die Methodik zur Erzielung einer gleichmäßigen, zähflüssigen Konsistenz angeben. Alle Fabrikate wurden vor dem Gebrauch 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt; denn dadurch wurde, wie die Vorversuche zeigten, die Abbindezeit verlängert, was ein ruhiges Arbeiten ermöglichte.

Im folgenden soll nun die Methodik des Anmischens der einzelnen Kleber beschrieben werden:

Beim Grip-Zement (A) erfolgt das Anmischen nicht auf einer Glasplatte, da es so fest haftet, daß es nicht wieder zu entfernen ist. Vielmehr benutzt man dazu den beiliegenden Spezialblock, dessen einzelne Folien nach Gebrauch entfernt werden können. Mit dem zugehörigen Meßlöffel wird eine Portion Pulver auf den Block gebracht und dort zu einem Ring geformt, in dessen Mitte 6 Tropfen Flüssigkeit gegeben werden. Das Ganze wird 20 Sekunden lang mit einem Spatel durchgemischt und in zähflüssiger Konsistenz ver-

arbeitet.

Bei Biofix-R (B) drückt man 1cm der Paste auf den beiliegenden Mischblock, dann die gleiche Länge des Katalysators. Die Tuben sind sofort nach Entnahme zu schließen. Katalysator und Paste werden ca. 30 Sekunden lang mit einem rostfreien Stahlspatel zu einer geschmeidigen, gleichmäßigen Konsistenz gemischt.

Beim Palaferm (C) gibt man 3 Tropfen Flüssigkeit und einen Messlöffel Pulver zusammen in ein Dappenglas und verrührt diese Mischung mit einem Spatel ca. 1 Minute lang, um das Perlmaterial gut anzulösen. Der Teig muß aber noch gut fließbar sein. Um Lufteinschlüsse zu vermeiden, werden mit dem Spatel keine schlagenden, sondern nur langsame, kreisförmige Bewegungen durchgeführt.

Beim Justi Resin Cement (D) bringt man zunächst 7 Tropfen Flüssigkeit in ein sauberes und trockenes Dappenglas und setzt mit dem beiliegenden Maß eine Portion Pulver zu. Dann bewegt man das Ganze kurz mit einem Spatel und schreitet sofort zur Verwendung. Zeigt die Mischung eine gummiartige Konsistenz, dann ist das Material bereits nicht mehr verarbeitungsfähig.

Bei der Herstellung der Prüfkörper wurden zur Prüfung der Zerreißfestigkeit die Rundstäbe in den oben angegebenen Kombinationen genau senkrecht zueinander mittels der einzelnen Kleber zusammengefügt.

Zur Prüfung der Scherfestigkeit wurden die Messingstäbchen mit den Plexiglasstäbchen (10 x 10 x 3) verklebt, s. Abb. 4. Da sich die Kunststoffstäbchen (50 x 10 x 3) in den Vorversuchen als zu schwach erwiesen, indem sie

in der Mitte durchbrachen, wurden nun stärkere (50 x 30 x 10) verwendet. Diese wurden dann mit den kleinen Stöbchen so verklebt, wie Abb. 4 zeigt. Der Überschuß wurde, soweit es möglich war, sofort entfernt, andernfalls nach der Härtung mit einem kleinen Rosenbohrer beseitigt.

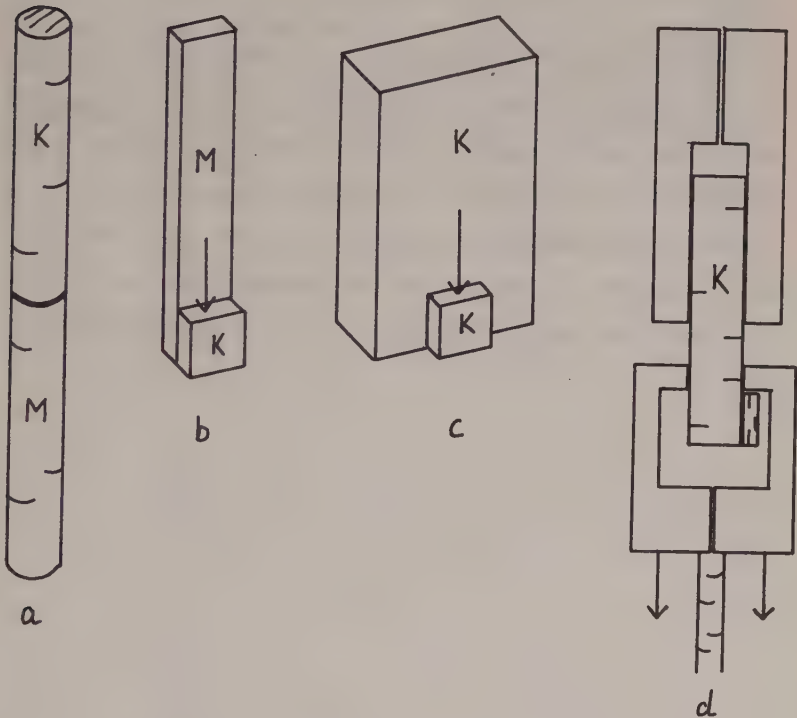


Abb. 4: a) Prüfkörper (Zerreißfestigkeit), b) und c) Prüfkörper (Scherfestigkeit), d) Prüfkörper c eingespannt, (M) Metall, (K) Kunststoff.

Insgesamt wurden auf diese Weise für jeden Kleber und jede Kombination 20 Prüfkörper hergestellt. Davon wurde die

Hälfte nach 3 Tagen Trockenlagerung den Haftfestigkeitsprüfungen unterzogen. Die andere Hälfte wurde erst nach 10 Tagen Naßlagerung geprüft. Sie wurden solange in Leitungswasser aufbewahrt. Dadurch sollte festgestellt werden, ob eine feuchte Umgebung, wie sie im Munde doch herrscht, die mechanische Widerstandsfähigkeit der Kleber beeinträchtigt.

Die folgende Durchführung der Untersuchungen an der Zugprüfmaschine ist oben schon zum Teil erwähnt worden. Die Rundstäbe wurden demnach in einen oberen und einen unteren Einspannkopf eingeklemmt und auseinandergerissen. Bei der Scherfestigkeitsprüfung wurde der längere Teil des Prüfkörpers in der Maschine oben eingespannt und der kleinere Teil mit einer entsprechenden Vorrichtung abgedrückt, s. Abb. 4.

Die Prüfungsergebnisse:

Im folgenden bringe ich die Meßergebnisse, die ich in Tabellen zusammengefaßt habe; diese sind aufgestellt nach den verschiedenen Befestigungszementen, Lagerungen, Werkstoffkombinationen und nach Zerreißfestigkeit und Scherfestigkeit. Dabei muß man beachten, daß bei der Zerreißfestigkeit das Gewicht in kp pro $0,785 \text{ cm}^2$ ausgedrückt ist, da die Fläche des Prüfkörpers einen Kreis von 1 cm darstellt, während sich die Zahlen der Scherfestigkeit auf 1 cm^2 beziehen.

GRIP - ZEMENT (A)

Ergebnisse nach 3 Tagen Trockenlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	142	160	64	46
2	152	150	46	39
3	147	150	30	119
4	122	152	44	85
5	125	184	54	84
6	154	161	52	75
7	143	167	58	65
8	126	163	50	62
9	146	118	71	45
10	137	189	51	59
Mittelwert	139,4	159,4	52	67,9

Ergebnisse nach 10 Tagen Naßlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	144	200	86	41
2	142	172	54	35
3	170	189	56	56
4	137	146	66	49
5	140	181	70	29
6	115	185	76	40
7	109	188	70	42
8	124	189	61	31
9	156	154	65	50
10	104	163	73	39
Mittelwert	134,1	176,7	67,7	41,2

Z = Zerreifestigkeit

S = Scherfestigkeit

B I O F I X - R (B)

Ergebnisse nach 3 Tagen Trockenlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	105	140	42	35
2	157	183	76	28
3	125	172	69	67
4	135	123	53	31
5	148	185	61	106
6	148	172	58	62
7	100	150	57	35
8	163	155	74	48
9	142	203	69	38
10	118	170	74	58
Mittelwert	134,1	165, 3	63,3	50,8

Ergebnisse nach 10 Tagen Naßlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	150	185	63	69
2	151	184	59	40
3	162	159	79	44
4	143	187	76	35
5	132	184	71	40
6	105	126	77	56
7	132	144	68	42
8	137	200	65	48
9	129	171	63	39
10	132	200	64	40
Mittelwert	137,3	174	68,5	45,3

Z = Zerreißfestigkeit

S = Scherfestigkeit

B I O F I X - R (B)

Ergebnisse nach 3 Tagen Trockenlagerung:

Anzahl d. Versuche	$\frac{\text{Kunstst.}}{\text{Kunstst.}} S$
1	35
2	25
3	40
4	22
5	41
6	23
7	34
8	24
9	42
10	31
Mittelwert	31,7

Ergebnisse nach 10 Tagen Naßlagerung:

Anzahl d. Versuche	$\frac{\text{Kunstst.}}{\text{Kunstst.}} S$
1	87
2	79
3	60
4	76
5	60
6	73
7	52
8	40
9	70
10	53
Mittelwert	65

S = Scherfestigkeit

P A L A F E R M (C)

Ergebnisse nach 3 Tagen Trockenlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	149	313	50	5
2	137	218	72	9
3	143	234	77	27
4	130	204	54	6
5	117	180	55	10
6	139	350	44	4
7	140	354	81	8
8	129	300	61	6
9	113	175	58	7
10	95	200	53	11
Mittelwert	129,2	252,8	60,5	9,3

Ergebnisse nach 10 Tagen Naßlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	110	250	60	1
2	135	237	55	0
3	122	257	49	2
4	123	339	44	0
5	172	252	51	0
6	149	294	53	3
7	141	290	43	1
8	162	226	54	0
9	132	325	52	2
10	111	290	62	1
Mittelwert	135,7	276	52,3	1

Z = Zerreißfestigkeit

S = Scherfestigkeit

RESIN - CEMENT (D)

Ergebnisse nach 3 Tagen Trockenlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	220	265	103	98
2	188	267	103	57
3	222	397	150	120
4	200	320	92	53
5	222	317	102	106
6	237	355	112	70
7	200	247	77	48
8	235	375	101	85
9	250	225	121	66
10	230	250	106	59
Mittelwert	220,4	301,8	106,7	76,2

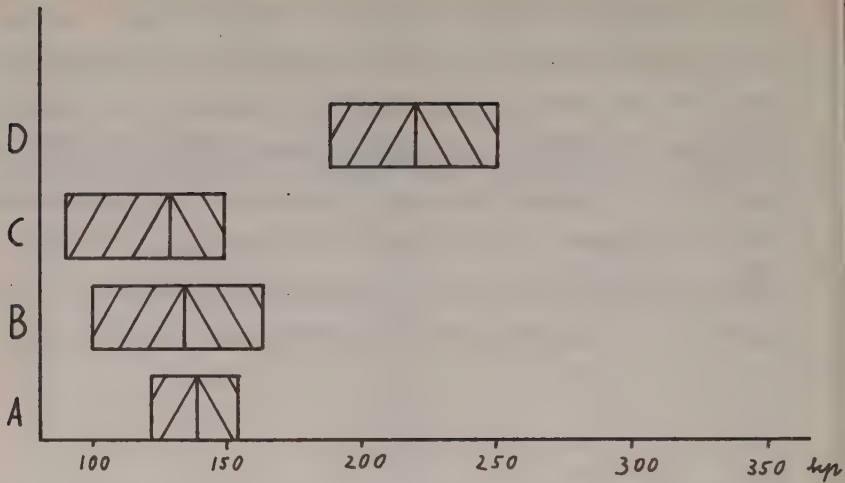
Ergebnisse nach 10 Tagen Naßlagerung:

Anzahl d. Versuche	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Kunstst.</u> <u>Kunstst.</u> Z	<u>Metall</u> <u>Kunstst.</u> S	<u>Metall</u> <u>Glas</u> Z
1	269	330	129	46
2	272	317	102	91
3	256	306	98	61
4	274	339	115	42
5	243	355	133	45
6	222	236	124	66
7	228	326	111	90
8	274	355	92	57
9	256	385	107	49
10	255	322	97	60
Mittelwert	254,9	327,1	110,8	60,7

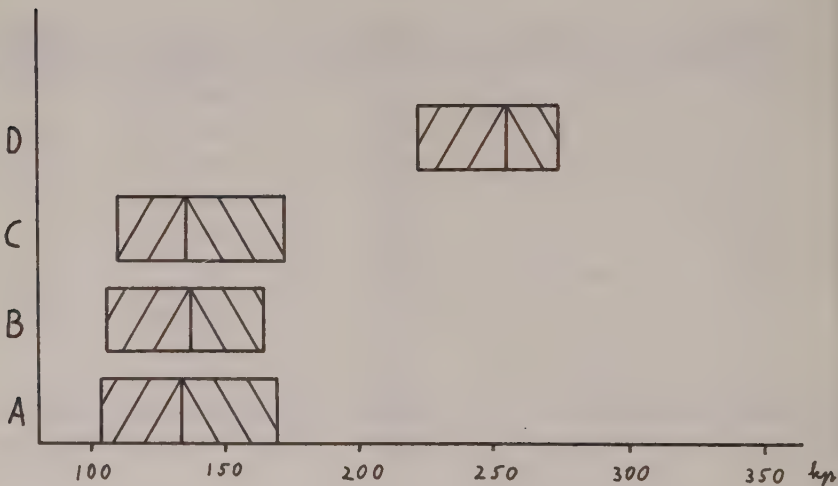
Z = Zerreißfestigkeit

S = Scherfestigkeit

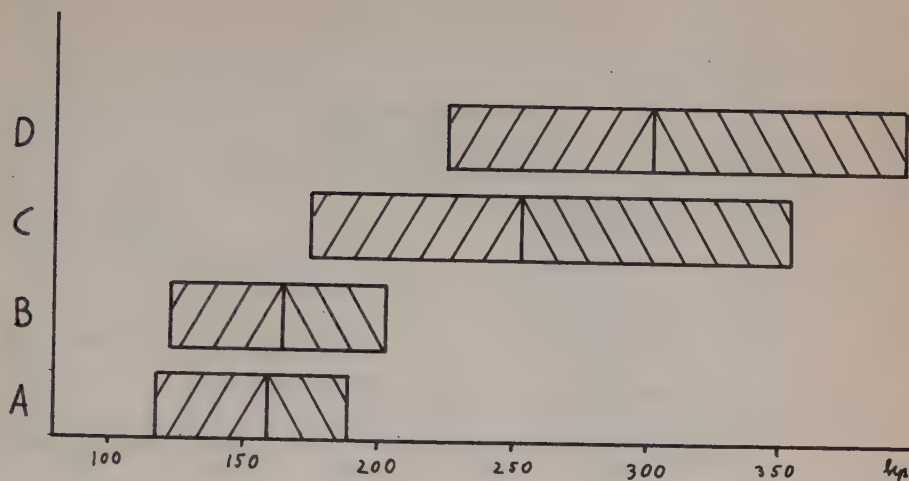
Um diese Zahlen leichter erfassen und vergleichen zu können, folgen nun einige graphische Darstellungen. Sie geben einen groben Überblick über die verschieden starke Haftintensität und Streuung der einzelnen Zemente. Die Abszisse gibt das Gewicht in kp an. Die Buchstaben an der Ordinate bedeuten: A = Grip-Zement, B = Biofix-R, C = Palaferm und D = Resin-Cement. Es ist jeweils dargestellt der größte und der kleinste Wert einer Versuchsreihe und der Mittelwert, der die gegeneinander schraffierten Felder trennt.



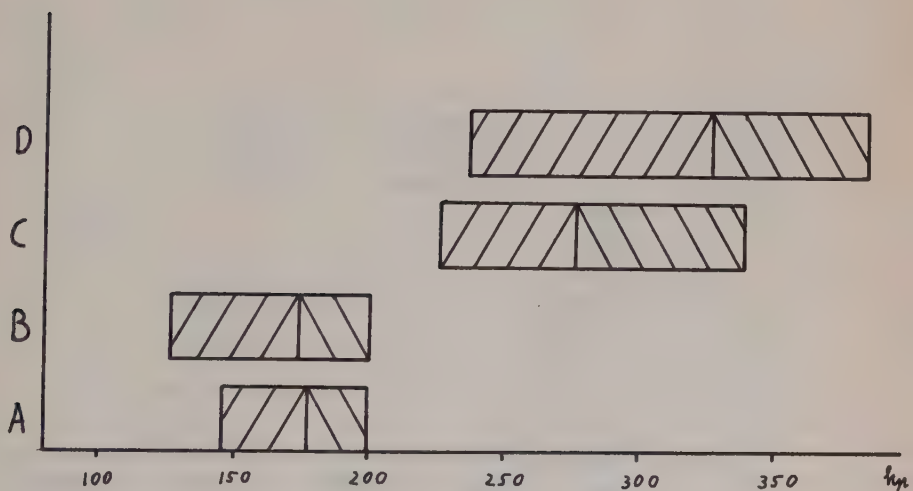
Zerreißfestigkeit bei Metall/Kunststoff nach 3 Tagen Trockenlagerung



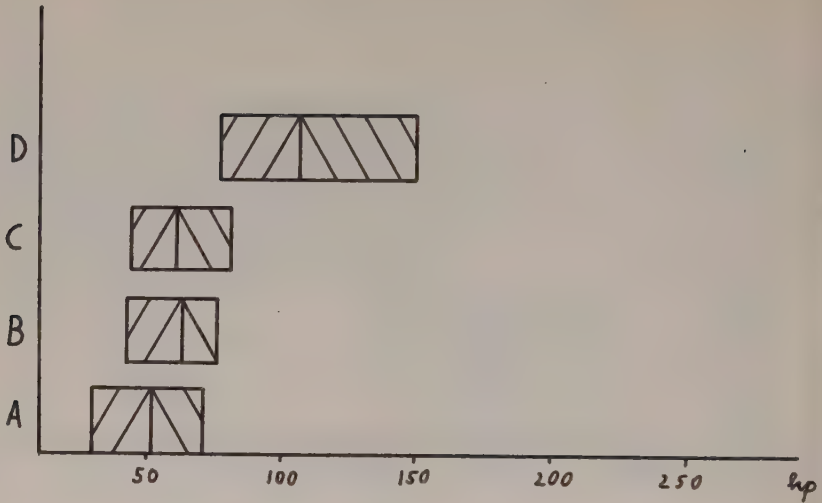
Zerreißfestigkeit bei Metall/Kunststoff nach 10 Tagen Naßlagerung



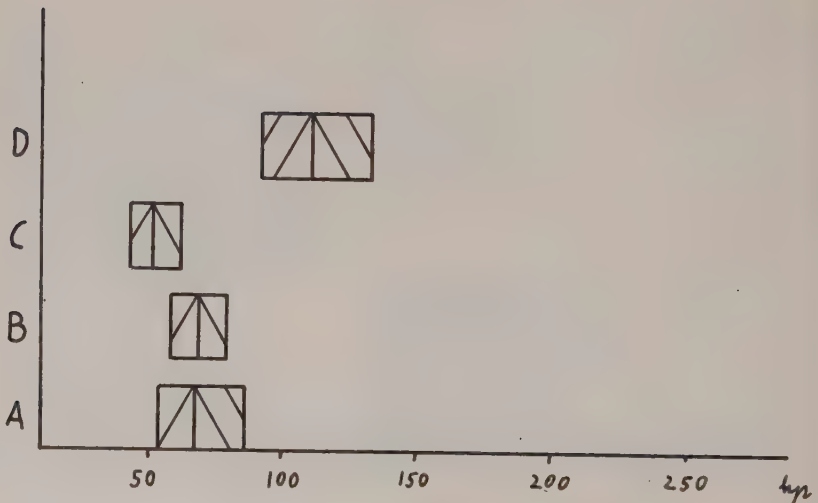
Zerreißfestigkeit bei Kunststoff/Kunststoff nach 3 Tagen
Trockenlagerung



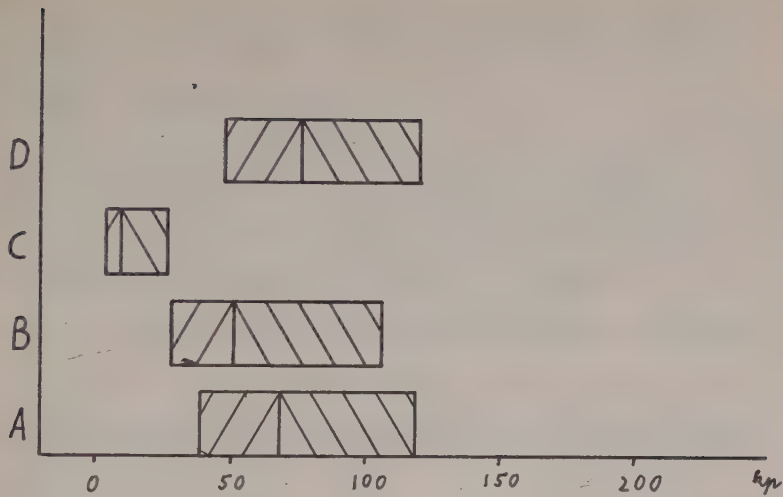
Zerreißfestigkeit bei Kunststoff/Kunststoff nach 10 Tagen
Naßlagerung



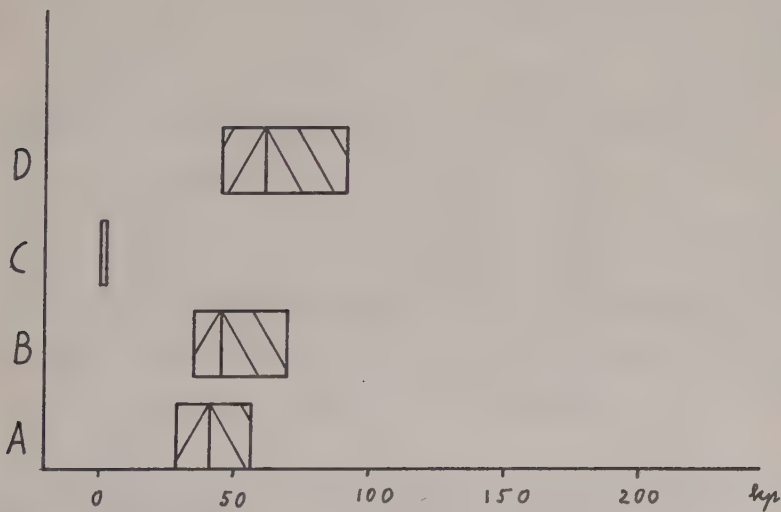
Scherfestigkeit bei Metall/Kunststoff nach 3 Tagen Trockenlagerung



Scherfestigkeit bei Metall/Kunststoff nach 10 Tagen Naßlagerung



Zerreißfestigkeit bei Metall/Glas nach 3 Tagen Trockenlagerung



Zerreißfestigkeit bei Metall/Glas nach 10 Tagen Naßlagerung

Sehr wichtig und aufschlußreich scheint mir für die Beurteilung eines Zementes auch die Feststellung zu sein, wo der Abriß erfolgt: im Zement, in der Verbindung Zement - Werkstoff oder im Werkstoff selbst. Daher wurden nach jeder Zerreißung bzw. Abscherung die Prüfflächen daraufhin untersucht, wieviel Zement sich auf einer Fläche befand, und ob der Abriß evtl. im Zement oder im Werkstoff erfolgte. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

	K/K Z		M/K Z		M/G Z		M/K S	
	T	N	T	N	T	N	T	N
A	K 60	80	M		M 80	90	M	
	K 20	10	K 100	100	G 20	10	K 100	100
	B 20	10	B		B		B	
B	K 95	95	M 100	100	M 70	90	M 15	15
	K 5	5	K		G		K 85	85
	B		B		B 30	10	B	
C	K		M 60	60	M 100	100	M	
	K		K 30	30	G		K 100	100
	B 100	100	B 10	10	B		B	
D	K 100	90	M 80	80	M 100	100	M 5	5
	K	10	K 20	20	G		K 95	95
	B		B		B		B	

Tab. 1: Zementmenge in Prozent an den verschiedenen Prüfflächen nach dem Abriß.

Die Längsspalten sind bestimmt durch die verschiedenen Werkstoffkombinationen und Lagerungen, die Querspalten

durch die vier Befestigungszemente. Die Zahlen geben die Größen des Bruches im Zement und die Menge an Zement in Prozent an, die sich nach dem Abriß auf der einen oder anderen Prüffläche befindet.

Die Buchstaben bedeuten: (T) trocken, (N) naß, (K) Kunststoff, (M) Metall, (G) Glas, (B) Bruch im Zement, (Z) Zerreißfestigkeit, (S) Scherfestigkeit, (A) Grip-Zement, (B) Biofix-R, (C) Palaferm und (D) Resin-Cement.

Beim Betrachten der Tabelle kann man zunächst allgemein feststellen, daß zwischen Trocken- und Naßlagerung der einzelnen Zemente kein erwähnenswerter Unterschied besteht.

Die erste Spalte K/K Z (Zerreißfestigkeit bei Kunststoff/Kunststoff) zeigt, daß Grip-Zement (A) unterschiedlich auf beide Flächen verteilt war und zu einem geringen Teil Bruch im Zement erfolgte, während sich Biofix-R (B) und Resin-Cement (D) vollkommen auf einer Prüffläche befanden, von kleinen Rückständen am Rande abgesehen. Bei Palaferm (C) dagegen kam es vollständig zum Bruch im Zement selbst.

Die zweite Spalte M/K Z (Zerreißfestigkeit bei Metall/Kunststoff) läßt erkennen, daß nach dem Abriß sich das gesamte Grip-Zement (A) am Kunststoff, das gesamte Biofix-R (B) am Metall befand. Palaferm (C) und Resin-Cement (D) verteilte sich zum größten Teil auf die Metallfläche; bei Palaferm kam es bei einem Anteil von 10% zum Bruch im Zement selbst.

Die dritte Spalte M/G Z (Zerreißfestigkeit von Metall/Glas) zeigt, daß sich alle vier Zemente auf der Metallfläche befanden, abgesehen von einer kleinen Abweichung

bei Grip-Zement (A) und Biofix-R (B), wo es geringfügig zum Bruch im Zement kam.

In der letzten Spalte M/K S (Scherfestigkeit von Metall/Kunststoff) befinden sich sämtliche Zemente auf der Kunststofffläche, wenn man von den kleinen Rückständen am Rande der Metallfläche absieht.

Statistische Auswertung der Ergebnisse:

Um das aus den Versuchsmessungen anfallende Zahlenmaterial zu analysieren und auszuwerten, bedient man sich heute statistischer Methoden. Der Sinn dieses Vorgehens liegt darin, zuverlässige Schlußfolgerungen ziehen zu können und die Verlässlichkeit (Signifikanz) der Antworten zu prüfen, sich also vor Fehlurteilen zu schützen.

Bei Beurteilung von Unterschieden geht man zunächst von der Annahme aus, daß kein echter Unterschied vorläge, daß ein beobachteter Unterschied also lediglich durch Zufall bedingt sei. Diese Hypothese wird als Nullhypothese bezeichnet. Es wird berechnet, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß bei Zutreffen der Nullhypothese die beobachteten Werte zu erwarten sind. Wenn diese Wahrscheinlichkeit z.B. 5% beträgt, schließt man, daß der beobachtete Unterschied oder noch extremere Werte in 5% der Fälle, d.h. in durchschnittlich 1 von 20 Fällen zu erwarten sind, wenn die Beobachtungen unter gleichen Bedingungen häufig wiederholt werden. Ist die Wahrscheinlichkeit sehr klein, z.B. kleiner als 1% d.h. daß in 1 von 100 Fällen die Nullhypothese zutreffen wird, so verwirft man sie in Anbetracht des Überwiegens der 99 Fälle, in denen sie zu Recht verworfen wurde.

Was in der Sprache der Statistik als "Probe auf Signifikanz" bezeichnet wird, ist die Berechnung der Wahrscheinlichkeit, mit der beim Fehlen echter Unterschiede derartige Beobachtungswerte zu erwarten sind. Man schreibt bei 1 von 20 Fällen $P = 0,05$, bei 1 von 100 Fällen $P = 0,01$, bei 1 von 1000 Fällen $P = 0,001$. Diese P-Werte sind die "Signifi-

kanzgrade" oder die Irrtumswahrscheinlichkeit, die man als ausreichend gelten läßt. Je geringer diese ist, desto gesicherter ist die Aussage. Man will also bei statistischer Beurteilung eines beobachteten Unterschiedes letzten Endes wissen, ob die Zufallswahrscheinlichkeit genügend klein ist. Ist das der Fall, dann muß man die Nullhypothese ablehnen und daraus folgern, daß ein echter Unterschied vorliegt.

In dieser Arbeit treten drei Faktoren auf, die sich wechselseitig beeinflussen können: 1. Zement, 2. Werkstoff und 3. Lagerung. Die Frage, ob innerhalb der einzelnen Faktoren d.h. zwischen den Mittelwerten der Zemente, der Werkstoffe und der Lagerungen Unterschiede bestehen, wurde durch eine 3-fache Varianzanalyse und durch sog. orthogonale Vergleiche beantwortet. Die Varianzanalyse dient, wie ihr Name sagt, der Zerlegung nach einzelnen Variationsursachen und damit der getrennten Erfassung von Komponenten. Durch sie wird die Gesamtvarianz der Meßergebnisse zerlegt in die Varianzen zwischen den einzelnen Zementen, den Werkstoffen, den Lagerungen, zwischen all ihren Wechselwirkungen und in die sog. Restvarianz; hierin stecken die unkontrollierbaren restlichen Variationsursachen, die man meist nicht mehr isolieren und näher identifizieren kann. Geprüft wird, ob die einzelnen Varianzen signifikant größer sind als die Restvarianz. Dafür werden die Quotienten der mittleren Abweichungsquadrate berechnet und die Werte mit den nach Freiheitsgrad im Zähler und Nenner entsprechenden Werten der F-Verteilung verglichen ($MAQ = \frac{SAQ}{f}$ (SAQ = Summe der Abweichungsquadrate, f = Freiheitsgrad) zwischen den

Variablen / MAQ-Rest und MAQ-Werkstoff (Zement oder Lagerung) / MAQ-Rest). Ist der Quotient größer als $F_{0,01}$, wird der Unterschied als gesichert bezeichnet ($P < 0,01$), liegt er zwischen $F_{0,05}$ und $F_{0,01}$ als auffällig.

Außerdem erfaßt man mit der Varianzanalyse auch die Wechselwirkungen. Eine Wechselwirkung liegt vor, wenn sich der eine der Einflüsse, z.B. Kleber, in verschiedener Lagerung (trocken - naß) unterschiedlich auswirkt. Sie liegt dagegen nicht vor, wenn der eine Einfluß, hier der Kleber, bei jeder Lagerung völlig gleichmäßig wirkte. Man kann also den Einfluß einer "Wechselwirkung" zahlenmäßig messen, wenn es sich dabei um quantitative Wirkungen handelt.

Gesamtauswertung:

Durch die dreifache Varianzanalyse wurde berechnet, ob ein Unterschied besteht 1.) zwischen den Werkstoffkombinationen Metall/Kunststoff und Kunststoff/Kunststoff — Metall/Glas wurde hierbei nicht beachtet, da die Festigkeitswerte weit unter denen der oben genannten Kombinationen lagen — 2.) zwischen den vier Zementen und 3.) zwischen der Trocken- und Naßlagerung. Außerdem wurde die Wechselwirkung untersucht bei Zement - Werkstoff, Zement - Lagerung, Werkstoff - Lagerung und Zement - Werkstoff - Lagerung.

Aus den Berechnungen ergibt sich, daß zwischen den Zementen ein "gesicherter" Unterschied besteht ($P < 0,001$), ebenso zwischen den Werkstoffkombinationen ($P < 0,001$) und zwischen den Lagerungen ($P < 0,01$). Eine Wechselwirkung ist nur bei Zement - Werkstoff festzustellen ($P < 0,001$).

Diese Ergebnisse sind aus Tabelle 2 der folgenden Seite ersichtlich.

V a r i a n z	SAQ	f	$MAQ = \frac{SAQ}{f}$	F P
zw. d. Zementen	407477	3	135825,7	136,6 P < 0,001
zw. d. Werkstoffen	187690	1	187690	188,8 P < 0,001
zw. d. Lagerungen	8037	1	8037	8,1 P < 0,01
Wechselwirkung:				
Zement-Werkstoff	66724	3	22241,3	22,4 P < 0,001
Zement-Lagerung	3823	3	1274,3	1,3 /-
Werkstoff-Lagerung	792	1	792	0,79 _
Zement-Werkst.-Lag.	1469	3	489,7	0,49 _
Zwischensumme	676012	15	—	— _
Restvarianz	143070	144	993,5	— _
Gesamtvarianz	819082	159	—	— _

Tab. 2: Ergebnisse der dreifachen Varianzanalyse

Der gesicherte Unterschied zwischen den Zementen läßt keine Schlüsse darüber zu, welche Zemente sich im einzelnen unterscheiden. Durch Zerlegung der Summe der Abweichungsquadrate (SAQ) in sog. Orthogonale Vergleiche kann geprüft werden, welche Unterschiede signifikant sind. Prüfmaß ist auch hierbei der Quotient $F = \text{Varianz des Vergleichs} / \text{Restvarianz}$. Bei zwei Freiheitsgraden sind folgende Vergleiche orthogonal: siehe Tabelle 3.

Daraus geht hervor, daß zwischen den einzelnen Zementen "gesicherte" Unterschiede ($P < 0,001$) bestehen, außer zwi-

Vergleich	Abweichungs- quadrat	f	MAQ	F P
$(X_1 - X_2)$	$\frac{1}{2k}(X_1 - X_2)^2$	1	1,5	0,15 —
$(X_3 - X_4)$	$\frac{1}{2k}(X_3 - X_4)^2$	1	120512,8	121,3 P < 0,001
$(X_1 + X_2 - (X_3 + X_4))$	$\frac{1}{4k}(X_1 + X_2 - X_3 - X_4)^2$	1	286963,6	288,8 P < 0,001
	Summe	3	407477,9 = SAQ	
$(X_1 - X_3)$	$\frac{1}{2k}(X_1 - X_3)^2$	1	42366	43 P < 0,001
$(X_2 - X_4)$	$\frac{1}{2k}(X_2 - X_4)^2$	1	304427,8	306,4 P < 0,001
$(X_1 + X_3 - (X_2 + X_4))$	$\frac{1}{4k}(X_1 + X_3 - X_2 - X_4)^2$	1	60684,1	61,1 P < 0,001
	Summe	3	407477,9 = SAQ	
$(X_1 - X_4)$	$\frac{1}{2k}(X_1 - X_4)^2$	1	305786	308 P < 0,001
$(X_2 - X_3)$	$\frac{1}{2k}(X_2 - X_3)^2$	1	41861,2	42,1 P < 0,001
$(X_1 + X_4 - (X_2 + X_3))$	$\frac{1}{4k}(X_1 + X_4 - X_2 - X_3)^2$	1	59830,2	59,3 P < 0,001
	Summe	3	407477,4 = SAQ	
	Reststreuung	144	993,54	

Tab.3: Orthogonale Vergleiche

X_1 = Grip-Zement, X_2 = Biofix-R, X_3 = Palaferm und
 X_4 = Resin-Cement, f = Freiheitsgrad.

schen Grip-Zement und Biofix-R, zwischen denen keine echte Differenz festzustellen ist.

Da varianzanalytisch bei der Kombination Zement/Werkstoff eine Wechselwirkung festgestellt wurde ($P < 0,001$), soll im folgenden mit doppelter Varianzanalyse berechnet werden, wie groß der Unterschied der verschiedenen Zemente bei den einzelnen Werkstoffkombinationen ist.

Im folgenden nun die Ergebnisse:

Die Buchstaben bedeuten, wie bereits schon erwähnt: (A) Grip-Zement, (B) Biofix-R, (C) Palaferm und (D) Resin-Cement. Die folgenden statistischen Angaben sind klar aus dem Anhang: "Tabellen" zu ersehen. Die Zahlen sind Mittelwerte der einzelnen oben beschriebenen Meßreihen.

Zerreißfestigkeit bei Kunststoff/Kunststoff:

	A	B	C	D
Trockenlagerung	159,4	165,3	252,8	301,8
Naßlagerung	176,7	174	276	

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Zementen sind klar statistisch gesichert ($P < 0,001$), außer zwischen Grip-Zement und Biofix-R, wobei keine echte Differenz festzustellen ist. Die größte Zerreißfestigkeit zeigt Resin-Cement, dann folgen Palaferm und gemeinsam Grip-Zement und Biofix-R. Zwischen den Lagerungen besteht ein auffälliger Unterschied ($P < 0,05$) zugunsten der Naßlagerung.

Zerreißfestigkeit bei Metall/Kunststoff:

	A	B	C	D
Trockenlagerung	139,4	134,1	129,2	220,4
Naßlagerung	134,1	137,3	135,7	254,9

Hierbei besteht nur ein "gesicherter" Unterschied ($P < 0,001$)

zwischen Resin-Cement (D) und den anderen drei Zementen, da diese untereinander keine echte Differenz zeigen, d. h. daß Resin-Cement die größte Zerreißfestigkeit hat. Die Naßlagerung zeigt "auffällig" bessere Werte ($P < 0,05$) als die Trockenlagerung.

Zerreißfestigkeit bei Metall/Glas:

	A	B	C	D
Trockenlagerung	67,9	50,8	9,3	76,2
Naßlagerung	41,2	45,3	1	60,7

Der Unterschied von Resin-Cement (D) gegenüber Biofix-R (B) und Palaferm (C) ist gesichert ($P < 0,001$), gegenüber Grip-Zement (A) auffällig ($P < 0,05$). Dagegen besteht keine Differenz zwischen Grip-Zement (A) und Biofix-R (B). Von den verschiedenen Lagerungsarten zeigt die Trockenlagerung wesentlich bessere Ergebnisse ($P < 0,001$).

Scherfestigkeit bei Kunststoff/Kunststoff:

	A	B	C	D
Trockenlagerung	31,7	—	—	—
Naßlagerung	65	—	—	—

Biofix-R (B), Palaferm (C) und Resin-Cement (D) zeigten bei der Untersuchung keine ablesbaren Werte, da jedesmal der Bruch im Kunststoff erfolgte, d.h. daß die Verbindung Kunststoff/Zement fester ist als der Kunststoff selbst, sowohl bei Trocken- als auch bei Naßlagerung. Nur bei Grip-Zement (A) ist die Scherfestigkeit geringer. Es zeigt bei Naßlagerung wesentlich bessere Werte als bei Trockenlagerung.

Scherfestigkeit bei Metall/Kunststoff:

	A	B	C	D
Trockenlagerung	52	63,3	60,5	106,7
Naßlagerung	67,7	68,5	52,3	110,8

Resin-Cement (D) zeigt wiederum wesentlich bessere Ergebnisse ($P < 0,001$) als die anderen Zemente. Unter diesen weist Grip-Zement (A) gegenüber Biofix-R (B) einen "auffälligen" ($0,05 > P > 0,01$), gegenüber Palaferm (C) jedoch keinen Unterschied auf. In nassem Milieu ist die Scherfestigkeit bei allen Zementen größer ($0,05 > P > 0,01$) als in trockenem außer bei Palaferm(C); hier verhält es sich umgekehrt.

Varianzanalytisch läßt sich außerdem feststellen, daß von allen Zementen Resin-Cement die beste Haftfestigkeit aufweist ($P < 0,001$). Von den Werkstoffkombinationen zeigt Kunststoff/Kunststoff eindeutig ($P < 0,001$) die besten Ergebnisse. Außerdem besteht bei den verschiedenen Lagerungen ein "auffälliger" Unterschied ($P < 0,01$) zugunsten der Naßlagerung.

Die Farbbeständigkeit und ihre Messung:

Allgemeines:

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll die Farbbeständigkeit der Befestigungszemente untersucht werden. Die Farbveränderungen stellen neben der Kontraktion das heute noch größte Problem der Kunstharze dar. Die erwartete Verbesserung des kosmetischen Resultates und der Arbeitserleichterung wird oft durch auftretende Verfärbungen illusorisch gemacht.

Für die Entstehung von Verfärbungen geben die meisten Autoren (F i s c h e r, S t e g e m a n n, W i l d h a g e n (5); C a s t a g n o l a, M a r x (1); P a f f e n b a r g e r, N e l s e n, S w e e n e y (10), u.a.) folgende drei Ursachen an:

1. chemische Umsetzung
2. ultraviolette Licht
3. Verunreinigungen

Außerdem unterteilen sie noch in endogene und exogene oder in oberflächliche und das ganze Polymerisat durchsetzende Verfärbungen.

Die "chemische Verfärbung" ist im wesentlichen bedingt durch die Anwesenheit von tertiärem Amin oder Sulfinssäure. Dieser Prozeß durchsetzt immer das ganze Polymerisat und erfolgt in der Dunkelheit ebenso wie im Licht.

Die "photochemische Verfärbung" beruht auf der Einwirkung der ultravioletten Strahlung. Nach F i s c h e r, S t e g e m a n n und W i l d h a g e n (5) soll sie etwa 70% der Verfärbungen verursachen und meist oberflächlich liegen.

Unter "Verunreinigung" schließlich versteht man die während des Anrührens oder später im Mund erfolgte Einlagerung mißfarbener Partikel in das Gefüge des Kunststoffes oder in die Poren des fertigen Polymerisates.

Die Prüfung der Farbveränderungen wurde von den einzelnen Autoren sehr unterschiedlich vorgenommen. C a s t a g n o l a und M a r x (1) stellten fest, daß die dem Sonnenlicht oder der UV-Bestrahlung exponierten Versuchsstücke stärkere Verfärbungen zeigten als die in dunkler Umgebung aufbewahrten Körper. Eine exakte Messung ihrer Resultate war nicht möglich, da sie nach einer gefühlsmäßigen graduellen Abstufung der Farbnuancen in fünf verschiedenen Graden vorgenommen wurde. F i s c h e r, S t e g e m a n n und W i l d h a g e n (5) benutzten ein photoelektrisches Quarz-Spektrometer für ihre Untersuchungen. Damit konnten allerdings nur optisch klare Kunststoffe geprüft werden; sie erhielten aber quantitativ meßbare Ergebnisse.

In den U.S.A. werden die Versuchskörper einheitlich dem Farbbeständigkeitstest der "Amerikan Dental Association Specification No. 12 for Denture Base Resin" unterworfen und anschließend die Farbveränderungen im photoelektrischen Reflektometer quantitativ gemessen. Bei diesem A.D.A. Test wird der Kunststoff der Bestrahlung einer UV-Lampe im Abstand von 7 inches (ca. 18cm) für 24 Stunden ausgesetzt. Dadurch erhält man sehr gut reproduzier- und vergleichbare Ergebnisse.

In der deutschen und amerikanischen Literatur findet man, daß die Untersuchungen über Farbveränderungen meist mittels der UV-Bestrahlung durchgeführt werden, da man diese

als die Hauptursache für die Verfärbung ansieht. Ich möchte mich daher bei meinen Untersuchungen ebenfalls auf die Anwendung der UV-Bestrahlung beschränken.

Zu diesem Zweck benutze ich das Lichtechtheitsprüfgerät "Xenotest 150" der Quarzlampengesellschaft M.B.H. Hanau, s. Abb. 5, das in der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule in Darmstadt aufgestellt ist und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.



Abb. 5: Lichtechtheitsprüfgerät Xenotest 150

Als Strahlenquelle dient bei diesem Gerät der Xenonstrahler Xe 1500, der eine außerordentlich weitgehende Ähnlichkeit mit der Sonnenstrahlung besitzt und damit die Voraus-

setzung schafft, daß die Prüfungsergebnisse mit den Messungen im Tageslicht übereinstimmen. Daher ist auch der Xenon-Lichtbogen als Strahlenquelle für die Lichtechtheitsprüfung von Kunststoffen in Deutschland, England und Frankreich in den Normen festgelegt worden.

Das Gerät selbst hat die Form einer Säule. Im Unterteil befinden sich die elektrischen Vorschalteteile für den Xenonstrahler, der Antriebsmotor für das die Proben tragende, im Oberteil rotierende Karussell und der die Kühlluft fördernde Ventilator. Das Karussell (s. Abb. 6), auf

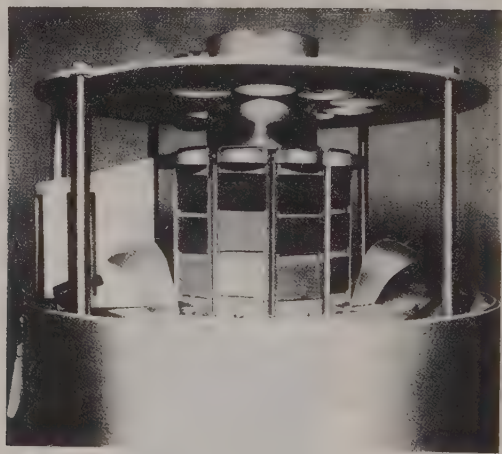


Abb. 6: Karussell im Xenotest 150

welchem die Probenträger angeordnet sind, läuft mit fünf Umdrehungen je Minute. Nach je einem Umlauf werden die Probenhalter um 180° geschwenkt, sodaß die nicht bestrahlten Proben für einen Umlauf der Bestrahlung ausgesetzt, die bisher bestrahlten nunmehr nicht bestrahlt werden. Damit

wird der für die Durchführung von Lichtechtheitsuntersuchungen erwünschte Hell-Dunkel-Wechsel (Tag-Nacht) erreicht und ein Ansteigen der Proben temperatur vermieden. Für die halbseitige Belichtung der Proben dienen Abdeckbleche aus V4A-Stahl. Im Probenraum herrscht ständig eine Temperatur von 20°C und eine relative Luftfeuchtigkeit von 65%. Die Temperatur auf den Proben liegt, gemessen mit dem Schwarztafel- ("Black Panel") Thermometer, 10° - 20°C über der Temperatur des Prüfraumes, also bei etwa 40°C.

Um eine Aussage über den Grad der Verfärbung machen zu können, dient eine blaue Wollfarbskala nach DIN 53388 mit sieben Lichtechtheitsstufen (s. Abb.7). Um die Bleichung einer Lichtechtheitsstufe (Wollfaden) zu erreichen, ist eine genau vorherbestimmte Belichtungszeit notwendig; diese beträgt für die Stufe 1 2-4 Stunden und steigt bis zur Stufe 7 auf 360-400 Stunden. Eine Prüfungszeit von 24 Stunden im Xenotest 150 entspricht einer Belichtung von etwa 10 Tagen im Freien im Jahresdurchschnitt.

Bei der Herstellung der Proben wurde auf ein Glasplättchen (35 x 22 x 1) eine 1 mm starke Schicht des Befestigungszementes aufgetragen. Die Anmischmethodik erfolgte, wie bereits oben erwähnt, nach den Anweisungen der Herstellerfirmen. Diese Proben wurden dann nach 3 Tagen Lagerung in einem dunklen Raum in die Probenhalter des Xenotest 150 eingespannt, wobei eine Hälfte der Proben mit einem Stahlblech abgedeckt wurde, um dadurch später den Grad der Verfärbung feststellen zu können.

Die Prüfungsergebnisse:

Grip-Zement, Biofix-R und Resin-Cement zeigten bereits

nach der Bleichung des Wollfadens Stufe 3 eine deutlich sichtbare Verfärbung. Das entspricht einer Belichtungszeit von ca. 24 Stunden im Xenotest 150 oder von 10 Tagen im Freien. Palaferm dagegen zeigte erst nach der Bleichung des Wollfadens Stufe 7 (höchste Stufe), d.h. kurz vor Beendigung des Versuches, eine mit dem Auge nur schwer erkennbare Verfärbung. Das entspricht einer Belichtungszeit von ca. 375 Stunden im Xenotest 150 oder von 160 Tagen im Freien. Auf der Abbildung 7 sind diese Ergebnisse photographisch festgehalten.

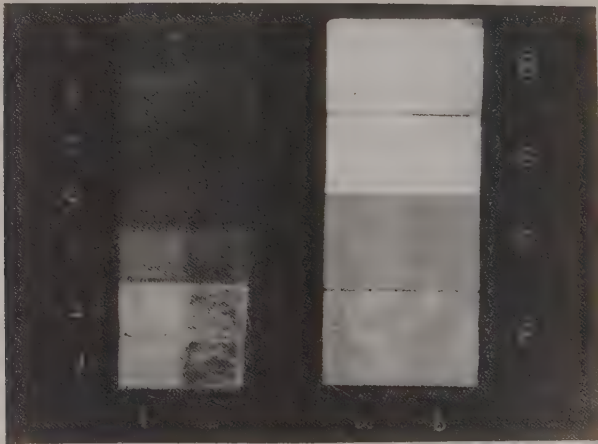


Abb.7: links: Wollfadenskala 1 - 7, rechts: die Kunststoffzemente: B = Biofix-R, G = Grip-Zement, R = Resin-Cement, P = Palaferm; a = unbelichtet, b = belichtet.

Besprechung und vergleichende Wertung der Ergebnisse:

Bei der Prüfung der Zerreißfestigkeit zeigt bei allen Werkstoffkombinationen Resin-Cement eindeutig die besten Ergebnisse. Bei der Kombination Kunststoff/Kunststoff folgen dann Palaferm und mit größerem Abstand gemeinsam Grip-Zement und Biofix-R; bei Metall/Kunststoff zeigen Grip-Zement, Biofix-R und Palaferm ohne Unterschied wesentlich niedrigere Werte als Resin-Cement; bei Metall/Glas schließlich liegen Grip-Zement und Biofix-R auf einer Stufe hinter Resin-Cement, während Palaferm fast keine Haftfestigkeit aufweist.

Die höchsten Werte von allen Kombinationen erreichte Kunststoff/Kunststoff. Das läßt sich wohl durch die hohe Affinität der Kunststoffzemente zu diesem Material erklären; wahrscheinlich kommt es über eine Anlösung zu einer chemischen Verbindung zwischen Zement und Kunststoff. Die Tatsache, daß die Zemente sich nach dem Abriß zum größten Teil oder sogar vollständig nur auf einer Kunststofffläche befinden, wie Tabelle 1 zeigt, hängt wohl damit zusammen, daß die zuerst mit Zement beschickte Fläche schon einen Teil des freien Monomers bindet und dadurch besser "angelöst" wird als die Fläche des anderen Prüfkörpers, der anschließend zur Verbindung aufgesetzt wird. Der vollständige Bruch im Zement bei Palaferm zeigt, daß seine Kohäsion geringer als seine Verbindung mit dem Kunststoff ist. Auffallend ist es dagegen, daß bei der Kombination Metall/Kunststoff sich alle Zemente außer Grip-Zement trotz der hohen Affinität zum Kunststoff nach dem Abriß zum größten Teil auf der Metallfläche befinden. Diese Erscheinung läßt

sich zum Teil dadurch erklären, daß die bei der Polymerisation entstehende Wärme durch das Metall abgeleitet wird, und damit der Prozeß langsamer abläuft als an der Kunststofffläche, wo es durch die Wärmestauung zu einer beschleunigten Polymerisation kommt. P a q u i n (11) schreibt dazu: "Die exotherm verlaufende Polymerisation kann bei ungenügender Wärmeableitung eine Wärmeballung, verbunden mit örtlicher Überhitzung bewirken, die zu Beeinträchtigungen der mechanischen Eigenschaften führt."

Die relativ niedrigen Werte bei der Kombination Metall/Glas gehen wohl teilweise auf die große Härte des Glases zurück, welches daher nach der Sandbestrahlung nicht dieselbe Rauigkeit aufweist wie das Metall, das ebenfalls keine Affinität zu den Kunststoffzementen besitzt; dadurch bleiben auch die Zemente zum größten Teil oder sogar vollständig auf der Metallfläche haften, wie Tabelle 1 zeigt.

Bei der Prüfung der Scherfestigkeit erfolgte bei der Kombination Kunststoff/Kunststoff jedesmal außer beim Grip-Zement der Bruch im Kunststoff. Das bedeutet, daß die Kohäsion des Zementes und die Verbindung Zement/Kunststoff fester sind als der Kunststoff selbst.

Bei der Kombination Metall/Kunststoff befinden sich alle Zemente nach der Abscherung zum größten Teil auf der Kunststofffläche (s. Tab.1). Das ist merkwürdig, denn nach dem oben gesagten bzgl. der Polymerisationwärme müßte sich der größte Teil des Zementes auf der Metallfläche befinden. Hier steht demnach wieder die Affinität zum Kunststoff im Vordergrund, abgesehen von anderen unbekannten Faktoren.

Auf die Kombination Metall/Glas wurde verzichtet,

da einmal nach den vorausgegangenen Untersuchungen nur niedrige Werte erwartet werden durften, zum anderen die vorhandenen Ergebnisse zu einem Vergleich genügten.

Von den unterschiedlichen Lagerungen zeigt die Naßlagerung bessere Ergebnisse als die Trockenlagerung; lediglich die Prüfung der Zerreißfestigkeit bei Metall/Glas brachte höhere Werte nach der Trockenlagerung.

Dieses Resultat ist auffallend, da doch viele Autoren festgestellt haben, daß die Haftwerte durch den Einfluß wäßriger Lösungen erheblich nachlassen. Ich möchte nur die Autoren S c h w i n d l i n g und R e i c h e r t (17) anführen, die sogar behaupten, daß sich aus diesem Grunde die Kunststoffzemente nicht für prothetische Zwecke verwenden lassen.

Diese verschiedenen Resultate lassen sich mit größter Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedliche Versuchsanordnung zurückführen. Die Größe der Wasserabsorption, welche die Quellung des Kunststoffes bedingt und damit seine mechanische Widerstandskraft herabsetzt, wird im wesentlichen bestimmt durch die Größe der dem wässrigen Milieu ausgesetzten Oberfläche. Nach den Untersuchungen von D o l d e r (3) beträgt sie $0,5 - 1,2 \text{ mgr/cm}^2$. Da die Oberfläche bei den in dieser Arbeit hergestellten Prüfkörpern sehr klein ist (Spalt von $0,2 - 0,3 \text{ mm}$), muß auch die Schädigung sehr klein sein, bzw. braucht überhaupt nicht vorhanden zu sein; vielmehr zeigt die Naßlagerung noch bessere Ergebnisse, was wohl auf die längere Polymerisationszeit zurückzuführen ist. Vielleicht würde eine längere Naßlagerung ungünstigere Ergebnisse zeigen. E i c h n e r (4) schreibt dazu:

"Dieses Weiterarbeiten des Materials durch Wasseraufnahme und -abgabe bewirkt eine oft erst nach Monaten oder Jahren einsetzende Ablösung des Kittes von den zu verbindenden Objekten". Interessant wäre es daher zu erfahren, welche Ergebnisse man nach einer längeren Lagerung in nassem Milieu erhalten würde; aber das soll einer anderen Arbeit vorbehalten sein.

Die Prüfung der Farbbeständigkeit durch UV-Bestrahlung zeigt, daß Grip-Zement, Biofix-R und Resin-Cement bereits nach 24 Stunden Verweildauer im Xenotest 150 gut erkennbare Farbveränderungen aufweisen, während Palaferm nach 375 Stunden nur eine kaum sichtbare Verfärbung erkennen läßt.

Zusammenfassung:

Es wurden untersucht die Haftfestigkeit und Farbbeständigkeit vier verschiedener Befestigungszemente auf Kunststoffbasis.

Die Haftfestigkeitsprüfung wurde unterteilt in eine Zerreiß- und Scherfestigkeitsprüfung, welche an der Zugprüfmaschine Z 435 erfolgten.

Die zu verbindenden Materialien waren Metall, Kunststoff und Glas in folgenden Kombinationen: Kunststoff/Kunststoff, Metall/Kunststoff und Metall/Glas.

Die Prüfung der mittels der Zemente zusammengefügteten Versuchskörper erfolgte jeweils nach 3 Tagen Trockenlagerung und 10 Tagen Naßlagerung.

Bei der Prüfung der Zerreißfestigkeit zeigte bei allen Werkstoffkombinationen Resin-Cement eindeutig die besten Ergebnisse. Bei Kunststoff/Kunststoff folgten dann Palaferm und mit größerem Abstand Grip-Zement und Biofix-R; bei Metall/Kunststoff lagen diese drei Zemente gemeinsam weit unter den Werten des Resin-Cementes, während bei Metall/Glas nur Palaferm extrem niedrige Werte aufwies.

Bei der Prüfung der Scherfestigkeit zeigte bei Kunststoff/Kunststoff nur Grip-Zement ablesbare Werte, während es bei Biofix-R, Palaferm und Resin-Cement jedesmal zum Bruch im Kunststoff kam, d.h. daß die Verbindung Kunststoff/Zement fester war als der Kunststoff selbst; bei Metall/Kunststoff zeigten Grip-Zement, Biofix-R und Palaferm ungefähr die gleichen Werte, während diese bei Resin-Cement wesentlich höher lagen.

Bei den verschiedenen Lagerungen bestand ein "gesicherter"

Unterschied ($P < 0,01$) zugunsten der Naßlagerung.

Bei der Prüfung der Farbbeständigkeit im Xenotest 150 durch UV-Bestrahlung zeigten Grip-Zement, Biofix-R und Resin-Cement bereits nach 24 Stunden eine deutlich sichtbare Verfärbung, während Palaferm nach 375 Stunden eine kaum erkennbare Veränderung aufwies.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach statistischen Methoden.

Untersuchungen über die Gewebsfreundlichkeit, bzw. Schädigung der Pulpa wurden nicht durchgeführt, weil darüber bereits zahlreiche Arbeiten vorliegen.

Für die Überlassung des Themas möchte ich hier Herrn Professor Dr. F. Jung meinen besten Dank aussprechen. Herrn Oberarzt Dr. Marx danke ich ebenfalls für die wertvollen Hinweise. Mein Dank gilt auch den Herren Dipl. Ing. Nieth und Dipl. Ing. Vetter der Technischen Hochschule in Darmstadt, die mir die exakte Durchführung der Untersuchungen ermöglichten.

Literaturverzeichnis

1. Castagnola, L.: "Über Polymerisationsvorgänge und Farbver-
Marx, M. änderungen selbstpolymerisierender Kunst-
harze."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1953, H. 20
2. Caul, H.J. : "The color stability of direct filling
Schoonover, I.C. resins."
J. Amer. Dent. Ass. 1953, Bd.47, S.448ff
3. Dolder, E.: "Physikalische Eigenschaften des Silikatzementes
und schnellhärtenden Kunststoffs."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1957, H. 1
4. Eichner, K.: "Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer
Verarbeitung."
Berlinische Verlagsanstalt, Berlin 1960
5. Fischer, C.H.: Experimentelle Untersuchungen über die Farb-
Stegemann, H. beständigkeit schnellhärtender Kunststoffe."
Wildhagen, E. Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1954, H. 18
6. Gatzka, K.: "Bericht über weitere Untersuchungen mit Kunst-
stoffklebern in der Dentaltechnik."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1953, H. 20
7. Hattemer, A.: "Zur Frage der Prüfungsvorschriften für
Kübel, K. zahnärztliche Werkstoffe."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. Jg. 5, H. 18
8. Hattemer, W.N.: "Ist auf dem Gebiet der in der Zahnheil-
kunde verwendeten plastischen nichtme-
tallischen Füllmaterialien in den letzten
Jahren ein Fortschritt zu verzeichnen?"
Med. Diss. Mainz 1956

9. Janke, G.: "Probleme der Kunststofftechnik."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1953, S.1159ff

10. Paffenbarger, G.C.: "Direct and indirect filling resins:
Nelsen, R.J. a review of some physical and chemical
Sweeney, W.T. properties."
J. Amer. Dent. Ass. 1953, Bd.47, S.516ff

11. Paquin, A.M.: "Epoxydverbindungen und Epoxydharze."
Berlin-Göttingen-Heidelberg,
Springer-Verlag 1958

12. Röser, O.: "Das Verbundsystem Kunststoff-Metall."
Med. Diss. Kiel 1951

13. Santorik, S.: "Neue Untersuchungen über sog. selbst-
polymerisierende Kunstharze."
Schweiz. Mschr. Zahnh. 1950, S.1198ff

14. Schmidt, W.: "Anlage und Statistische Auswertung von
Untersuchungen."
Verlag M. u. H. Schaper, Hannover 1961

15. Schwickerath, H.: "Die Haftung der Deckstoffe."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1963, H. 2

16. Schwickerath, H.: "Über die Haftung der Platten."
Zahnärztl. Welt 1961, H. 7

17. Schwindling, R.: "Über die Verwendungsfähigkeit von Kunst-
Reichert, P. stoffklebern in der Zahnärztl. Prothetik."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1964, H.4

18. Stoschek, F.: "Eine neuartige unmittelbare Vereinigung
von Porzellan und Metall."
Zahnärztl. Welt 1952, H.23

19. Swaney, A.C. : "American Dental Association Specification No. 12 for Denture Base Resin: second revision."
Paffenbarger, G.C.
Caul, H.J.
Sweeney, W.T. J. Amer. Dent. Ass. 1953, Bd.46, S.54ff
20. Weikart, P.: "Zur Frage der Prüfungsvorschriften für
Drum zahnärztliche Werkstoffe."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1949, S.1550ff
21. Weikart, P.: "Zur Vereinheitlichung der Materialprüfung
in Deutschland."
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 1949, H.24
22. Werther, F.H.: "Über das Haftvermögen der Methacrylsäure-
methylester-Kunststoffe an Metallen und die
Bedeutung für die zahnärztl. Prothetik."
Med. Diss., Greifswald 1958

Lebenslauf

Ich, Hans Dieter Weiner, wurde am 7.1.1939 als Sohn des Zahnarztes Dr. Hermann Weiner und seiner Frau Annemarie, geb. Heckmann in Bad Kreuznach geboren. Dort besuchte ich ab Herbst 1946 die Volksschule und anschließend das Staatl. Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1960 die Reifeprüfung bestand. Darauf begann ich das Studium der Zahnheilkunde und der Medizin an der Johannes Gutenberg Universität in Mainz. Nach drei vorklinischen Semestern bestand ich dort im Herbst 1961 die naturwissenschaftliche Vorprüfung und nach zwei weiteren Semestern die zahnärztliche Vorprüfung. Nach fünf klinischen Semestern lege ich nun die zahnärztliche Prüfung ab.

